

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

===== WPI =====

TI - Alpha-olefin polymerisation catalyst with high activity - comprising organo-aluminium cpd., organo-silicon cpd. and solid component obtd. by treating magnesium cpd. with titanium halide

AB - J08333415 alpha-Olefin polymerisation catalyst comprises (A) a solid catalyst component obtd. by treating a Mg cpd. contg. a Mg-O bond with Ti halides. (B) organo-Al cpd. and (C) organo-Si cpd. of formula $R_1R_2Si(OR_3)_2$ $R_1 = 4-30$ C hydrocarbon gp. (C-atom directly bonded with Si being a tert.-C atom), $R_2 = 2-10$ C linear hydrocarbon gp. and $R_3 = 1-10$ C hydrocarbon gp.. Also claimed is mfg. of alpha-olefinic polymer by (co)polymerising alpha-olefins using catalyst claimed above.

- ADVANTAGE - Prod. has high catalyst activity (requiring no removal of catalyst residue and amorphous polymer) and high stereoregularity.

- (Dwg.0/1)

PN - JP8333415 A 19961217 DW199709 C08F4/654 008pp

PR - JP19950140432 19950607

PA - (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

MC - A02-A06D A02-A07A A04-G01A E05-B02 E05-E E34-B E35-K03

DC - A17 E11 E12

IC - C08F4/654 ;C08F10/00

AN - 1997-095497 [09]

===== PAJ =====

TI - CATALYST FOR ALPHA-OLEFIN POLYMERIZATION AND PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN POLYMER

AB - PURPOSE: To obtain a catalyst for α-olefin polymerization, which has stereoregular polymerization activity and catalytic activity high enough to dispense with the removal of catalyst residues and an amorphous polymer.

- CONSTITUTION: This catalyst for α-olefin polymerization comprises a titanium- containing catalyst component obtained by treating a magnesium compound having an Mg-O bond with a titanium halide, an organoaluminum compound and an organosilicon compound represented by the formula: $R<1> R<2> Si(OR<3>)_2$ (wherein $R<1>$ is a hydrocarbon group heaving a 5C alicyclic hydrocarbon as the basic skeleton; $R<2>$ is a 3-10C branched hydrocarbon group; and $R<3>$ is a 1-10C hydrocarbon group).

PN - JP8333415 A 19961217

PD - 1996-12-17

ABD - 19970430

ABV - 199704

AP - JP19950140432 19950607

PA - SUMITOMO CHEM CO LTD

IN - FUJIWARA YASUKI;SATO ATSUSHI;IMAI AKIO

I - C08F4/654 ;C08F10/00

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-333415

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/654	M F G		C 0 8 F 4/654	M F G
10/00			10/00	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-140432

(22)出願日 平成7年(1995)6月7日

(71)出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 藤原 靖己
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 淳
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 今井 昭夫
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 α -オレフィン重合用触媒ならびに α -オレフィン重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 触媒残渣および無定形重合体の除去が不必要となる程充分高い触媒活性と立体規則性を有する α -オレフィン重合用触媒を提供し、高品質の高立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法を提供する。

【構成】 Mg-O結合を有するマグネシウム化合物をハロゲン化チタンで処理して得られるチタン含有固体触媒成分、有機アルミニウム化合物及び一般式 $R^1R^2Si(OR^3)_2$ (但し、 R^1 は炭素数5の脂環式炭化水素を基本骨格とする炭化水素基、 R^2 は炭素数3~10の分岐鎖状炭化水素基、 R^3 は炭素数1~10の炭化水素基を表す。)で表される有機ケイ素化合物を含有してなる α -オレフィン重合用触媒、及び該触媒を用いて α -オレフィンを単独または共重合する α -オレフィン重合体の製造方法。

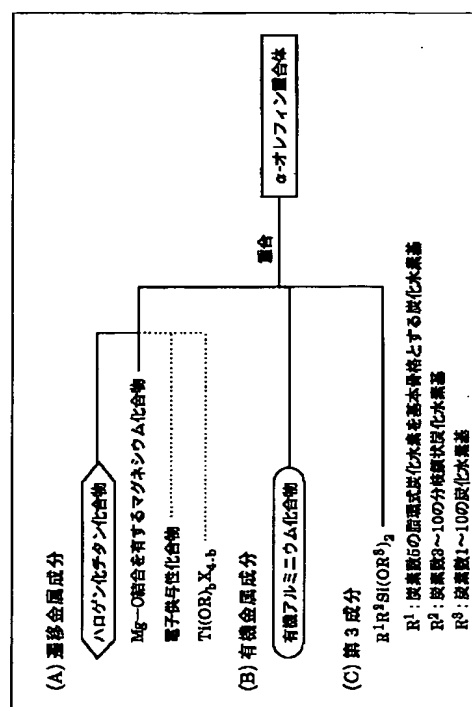


図 1

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) Mg-O結合を有するマグネシウム化合物をハロゲン化チタンで処理して得られるチタン含有固体触媒成分、 (B) 有機アルミニウム化合物、及び (C) 一般式 $R^1 R^2 Si(OR^3)_2$ (但し、 R^1 は炭素数5の脂環式炭化水素を基本骨格とする炭化水素基、 R^2 は炭素数3～10の分岐鎖状炭化水素基、 R^3 は炭素数1～10の炭化水素基を表す。) で表される有機ケイ素化合物を含有してなる α -オレフィン重合用触媒。

【請求項2】 有機ケイ素化合物 (C) がシクロペンチルイソプロピルジメトキシシランである請求項1記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項3】 請求項1記載の α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを単独または共重合することを特徴とする α -オレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 α -オレフィン重合用触媒および α -オレフィン重合体の製造方法に関する。更に詳しくは、立体規則性に極めて優れた α -オレフィン重合用触媒および該触媒を用いる α -オレフィン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロピレン、ブテン-1などの α -オレフィン重合体を製造する方法として、周期律表の第4～6族の遷移金属化合物と第1、2、13族の有機金属化合物とからなる、いわゆるチーグラ-ナツタ触媒を使用することはよく知られている。 α -オレフィン重合体を製造する際には、工業的に利用価値の高い高立体規則性 α -オレフィン重合体の他に無定形重合体が副生する。この無定形重合体は、工業的に利用価値が少なく、 α -オレフィン重合体を成型品、フィルム、繊維、その他の加工品に加工して使用する際の機械的性質に大きく悪影響をおよぼす。また、無定形重合体の生成は原料モノマーの損失を招き、同時に無定形重合体の除去のための製造設備が必要となり工業的に見ても極めて大きな不利益を招く。従って、 α -オレフィン重合体を製造するための触媒はこのような無定形重合体の生成が全く無い、あるいは、あっても極めて僅かである必要がある。また、得られる α -オレフィン重合体中には、遷移金属化合物と有機金属化合物とからなる触媒残渣が残留する。この触媒残渣は、 α -オレフィン重合体の安定性、加工性など種々の点において問題を引き起こすので、触媒残渣除去と安定化のための設備が必要となる。この欠点は、触媒単位重量当たりの生成 α -オレフィン重合体重量で表される触媒活性を大きくすることにより改善することができ、上記触媒残渣除去のための設備も不要となり、 α -オレフィン重合体の製造コストの引き下げも可能となる。

【0003】 ハロゲン化マグネシウムに有機エステル化合物処理をし4価のハロゲン化チタンを担持することにより得られる担持型固体触媒、あるいはMg-O結合を有する化合物であるジエトキシマグネシウムにフタル酸ジクロライド、四塩化チタンで処理して得られる固体触媒と、助触媒の有機アルミニウム化合物及び重合第三成分の有機ケイ素化合物とを組み合わせる用いることにより、ある程度の α -オレフィンの高立体規則性・高活性重合が実現できることが知られている (特開昭57-63310号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭61-78803号公報、特開平4-8709号公報)。また、有機ケイ素化合物の共存下、4価のチタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して、マグネシウムとチタンの共結晶を形成させることにより得られるTi-Mg複合型固体触媒においても同様の組合せである程度の α -オレフィンの高立体規則性・高活性重合が実現できることが知られている (特公平3-43283号公報、特開平1-319508号公報)。さらに、重合第三成分の有機ケイ素化合物としてt-ブチルメチルジメトキシシランを、ハロゲン化マグネシウムに4価のハロゲン化チタンを担持することにより得られる担持型固体触媒成分、助触媒の有機アルミニウム化合物と組み合わせる用いることによりある程度の α -オレフィンの高立体規則性・高活性重合が実現できることが知られている (特公平7-17704号公報)。

【0004】 いずれの場合も、無抽出、無脱灰プロセスが可能なレベルにはあるが、さらに一層の改良が望まれている。具体的には、 α -オレフィン重合体の高品質化のために、さらなる高立体規則性重合を実現することが望まれる。特に、成形分野のように重合体の高剛性化が望まれている用途においては、高立体規則性重合体であることが、直接高剛性の品質を生むので、さらなる高立体規則性重合能を有する触媒の出現が切実に望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 かかる現状において、本発明の解決すべき課題、即ち本発明の目的は、特定の固体触媒成分と有機ケイ素化合物の使用により、触媒残渣および無定形重合体の除去が不必要となる程充分高い触媒活性と立体規則性を有する α -オレフィン重合用触媒を提供すること、ならびに高品質の高立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) Mg-O結合を有するマグネシウム化合物をハロゲン化チタンで処理して得られるチタン含有固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物、及び(C) 一般式 $R^1 R^2 Si(OR^3)_2$ (但し、 R^1 は炭素数5の脂環式炭化水素を基本骨格とする炭化水素基、 R^2 は炭素数3～10の分岐鎖状炭化水素基、 R^3 は炭素数1～10の炭化水素

(3)

基を表す。)で表される有機ケイ素化合物を含有してなる α -オレフィン重合用触媒及び該触媒を用いて α -オレフィンを単独または共重合する α -オレフィン重合体の製造方法に関するものである。

【0007】本触媒の使用により前記目的、特に α -オレフィンの高立体規則性重合が達成される。以下、本発明について具体的に説明する。

【0008】(a) Mg-O結合を有するマグネシウム化合物

Mg-O結合を有するマグネシウム化合物としては、実質的にMg-O結合を有するものであれば特に制限はなく、具体的には一般式 $Mg(OR^4)_n(OR^5)_{2-n}$ 、 $Mg(OCOR^6)_n(OCOR^7)_{2-n}$ 、 $Mg(OR^8)_n(OCOR^9)_{2-n}$ で表されるマグネシウム化合物が挙げられる。さらに、一般式 $R^{10}R^{11}Mg$ 、 $R^{12}MgX$ で表されるマグネシウム化合物と、 $-OR^{13}$ 、 $-OCO$ 、 R^{14} 、 $-COOR^{15}$ 基を持ち第1、2、13、14族元素を含有する有機化合物との反応物が好ましく使用できるが、特にSi-O結合を有する有機ケイ素化合物との反応物がより好適に利用できる。また、一般式 $R^{10}R^{11}Mg$ 、 $R^{12}MgX$ で表されるマグネシウム化合物とSi-O結合を有する有機ケイ素化合物との反応においては、任意成分として一般式 $Ti(OR^{16})_bX_{4-b}$ で表わされるチタン化合物を添加することも可能である。具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、ハロゲン化炭化水素等に希釈した有機ケイ素化合物とチタン化合物にグリニャール化合物等の有機マグネシウム化合物を添加することにより、Mg-O結合を有するマグネシウム化合物を得ることができる。

($R^4 \sim R^{16}$ は炭素数が1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子を表す。またnは $0 \leq n \leq 2$ の数字を、bは $0 < b \leq 4$ の数字を表す。)

Mg-O結合を有しないマグネシウム化合物を用いると、工業的に利用価値の少ない無定形重合体が多く生成し好ましくない。

【0009】(b) ハロゲン化チタン化合物

本発明の固体触媒成分(A)の合成に用いられるチタン化合物は、一般式 $Ti(OR^{17})_aX_{4-a}$ (R^{17} は炭素数が1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、aは $0 \leq a < 4$ の数字を表す。)で表されるようなチタン化合物を挙げることができる。 R^{17} の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、アミル、イソアミル、tert-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル等のアルキル基；フェニル、クレジル、キシレル、ナフチル等のアリール基、プロベニル等のアリル基；ベンジル等のアラルキル基等が例示される。これらの中で炭素数2~18のアルキル基および炭素数6~18のアリール基が好ましい。特に炭素数2~18の直鎖状アルキル基が好ましい。また、2種以上の異なるOR

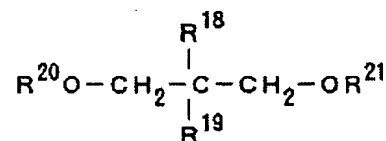
R^{17} 基を有するチタン化合物を用いることも可能である。

【0010】Xで表されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素が例示できる。この中で、特に塩素が好ましい結果を与える。

【0011】一般式 $Ti(OR^{17})_aX_{4-a}$ で表されるチタン化合物のaの値としては、 $0 \leq a < 4$ 、好ましくは、 $0 \leq a \leq 2$ 、特に好ましくは、 $a = 0$ である。

【0012】(c) 電子供与性化合物

本発明の固体触媒成分(A)は、Mg-O結合を有するマグネシウム化合物(a)、ハロゲン化チタン(b)を混合して合成され、任意成分として電子供与性化合物(c)を加えることもできる。このような電子供与性化合物としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与体等を挙げることができる。これらの電子供与体のうち好ましくは有機酸のエステル類およびエーテル類が用いられる。有機酸のエステル化合物としては、モノおよび多価のカルボン酸エステルが用いられ、それらの例として飽和脂肪族カルボン酸エステル、不飽和脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルを挙げることができる。さらに、エーテル類として好ましくは、ジアルキルエーテル、一般式



($R^{18} \sim R^{21}$ は炭素数1~20の線状または分岐状のアルキル、脂環式、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル基であり、 R^{18} または R^{19} は水素であってもよい。)で表されるようなジエーテル化合物を挙げることができる。

【0013】(d) 固体触媒成分(A)の合成

また、固体触媒成分(A)の合成反応は、全て窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で行われ、その方法としては次のものが例としてあげられる。

(1) Mg-O結合を有するマグネシウム化合物

(a)、ハロゲン化チタン(b)、電子供与性化合物(c)を同時に接触させて反応させる。

(2) (a)、(b)を反応させた後、(c)を反応させる。

(3) (a)、(c)を反応させた後、(b)を反応させる。

(4) (b)、(c)を反応させた後、(a)を反応させる。

反応順については特に制限はないが(3)の方法が好ましく、それぞれの反応を数回繰り返すことも可能であ

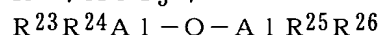
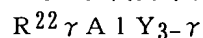
(4)

る。また、合成時にこれらの化合物を適当な溶媒に溶解もしくは希釈して使用するのが好ましい。かかる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素；1, 2-ジクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が使用できる。この中でも、芳香族炭化水素及びハロゲン化炭化水素が特に好ましい。さらに (a)、(b)、(c) を反応系に添加するときジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物を加えることも可能である。反応温度は、30～150℃、好ましくは45～135℃、特に好ましくは60～120℃である。反応時間に特に制限はないが、通常30分から6時間程度が好適である。

【0014】上記方法で得られたチタン化合物含有固体触媒は、固液分離したのち、ヘキサン、ヘプタン等の不活性化炭化水素溶媒で数回洗浄したのち重合に用いる。固液分離後、多量のモノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒またはトルエン等の芳香族炭化水素溶媒で、50～120℃の温度で1回以上洗浄し更にヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒で数回洗浄を繰り返したのち、重合に用いるのが触媒活性、立体規則性の点で好ましい。

【0015】(e) 有機アルミニウム化合物

本発明で使用する有機アルミニウム化合物は、少なくとも分子内に一個のアルミニウム-炭素結合を有するものである。代表的なものを、一般式で下記に示す。



($R^{22} \sim R^{26}$ は炭素数が1～20個の炭化水素基、Yはハロゲン、水素またはアルコキシ基を表し、 γ は $2 \leq \gamma \leq 3$ で表される数字である) 有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；ジエチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド；トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物のようなトリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物；テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示できる。

【0016】これらの有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルモキサンが好ましく、とりわけトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物およびテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

【0017】(f) 有機ケイ素化合物 (C)

本発明で用いられる有機ケイ素化合物は一般式 $R^1 R^2 Si(OR^3)_2$ (但し、 R^1 は炭素数5の脂環式炭化水素を基本骨格とする炭化水素基、 R^2 は炭素数3～10の分岐鎖状炭化水素基、 R^3 は炭素数1～10の炭化水素基を表す。) で表される有機ケイ素化合物である。 R^1 において炭素数6以上の脂環式炭化水素では立体規則性が劣り、炭素数4以下のものは入手が困難である。 R^2 はSiと直接結合している炭素上で分岐をもつ、分岐鎖状炭化水素基であり、 R^2 、 R^3 において炭素数が上記の上限を越えると添加効果が低くなり、高立体規則性を実現するには多量の添加を必要とし、その際には重合活性の低下を招く。このような有機ケイ素化合物の具体例としては、シクロペンチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロペンチルsec-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソプロピルジエトキシシラン、シクロペンチルイソブチルジエトキシシラン、シクロペンチルsec-ブチルジエトキシシラン等を挙げることができる。

【0018】(g) オレフィンの重合方法

本発明の触媒で立体規則性重合に適用できる α -オレフィンとは、炭素数3以上の α -オレフィンであり、具体例としてはプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1などの直鎖状オレフィン類；3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1などの分岐オレフィン類；ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは1種類を用いてもよいし、あるいは、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの α -オレフィンのうちでは、プロピレンまたはブテン-1を用いて単独重合を行うこと、あるいはプロピレンまたはブテン-1を主成分とする混合オレフィンを用いて共重合を行うことが好ましく、プロピレンを用いて単独重合を行うこと、あるいはプロピレンを主成分とする混合オレフィンを用いて共重合を行うことが特に好ましい。また、本発明における共重合に際しては、エチレン及び上記の α -オレフィンから選ばれる2種類または、それ以上の種類のオレフィンを混合して用いることができる。さらに、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物を共重合に用いることも可能である。そして、重合を2段以上に行うヘテロブロック共重合も容易に行うことができる。

【0019】各触媒成分を重合槽に供給する方法としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で水分のない状態で供給する以外は、特に制限すべき条件はない。

【0020】固体触媒成分(A)、有機アルミニウム化合物(B)および有機ケイ素化合物(C)は、個別に供給しても良いし、いずれか2者を予め接触させて供給しても良い。

50

(5)

【0021】本発明においては、前記の触媒存在下にオレフィンの重合を行うことが可能であるが、このような重合（本重合）の実施前に以下に述べる予備重合を行ってもかまわない。

【0022】予備重合は、固体触媒成分（A）および有機アルミニウム化合物（B）の存在下、少量のオレフィンを供給して実施され、スラリー状態で行うのが好ましい。スラリー化するのに用いる溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンのような不活性炭化水素を挙げることができる。また、スラリー化するに際し、不活性炭化水素溶媒の一部または全部に変えて液状のオレフィンを用いることができる。

【0023】予備重合時の有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分中のチタン原子1モル当たり、0.5～700モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、0.8～500モルが好ましく、1～200モルが特に好ましい。

【0024】また、予備重合されるオレフィンの量は、固体触媒成分1g当たり0.01～1000g、好ましくは0.05～500g、特に好ましくは0.1～200gである。

【0025】予備重合を行う際のスラリー濃度は、1～500g-固体触媒成分/1-溶媒が好ましく、特に3～300g-固体触媒成分/1-溶媒が好ましい。予備重合温度は、-20～100℃が好ましく、特に0～80℃が好ましい。また、予備重合中の気相部でのオレフィンの分圧は、0.01～20kg/cm²が好ましく、特に0.1～10kg/cm²が好ましいが、予備重合の圧力、温度において液状であるオレフィンについては、この限りではない。さらに、予備重合時間に特に制限はないが、通常2分から15時間が好適である。

【0026】予備重合を実施する際、固体触媒成分（A）、有機アルミニウム化合物（B）、オレフィンを供給する方法としては、固体触媒成分（A）と有機アルミニウム化合物（B）を接触させておいた後オレフィンを供給する方法、固体触媒成分（A）とオレフィンを接触させておいた後有機アルミニウム化合物（B）を供給する方法のいずれの方法を用いても良い。また、オレフィンの供給方法としては、重合槽内が所定の圧力になるように保持しながら順次オレフィンを供給する方法、或いは所定のオレフィン量を最初にすべて供給する方法のいずれの方法を用いても良い。また、得られる重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

【0027】さらに、有機アルミニウム化合物（B）の存在下、固体触媒成分（A）を少量のオレフィンで予備重合するに際し、必要に応じて有機ケイ素化合物（C）を共存させても良い。使用される有機ケイ素化合物は、

上記の有機ケイ素化合物（C）の一部または、全部である。その使用量は、固体触媒成分（A）中に含まれるチタン原子1モルに対し、0.01～400モル、好ましくは0.02～200モル、特に好ましくは、0.03～100モルであり、有機アルミニウム化合物（B）に対し、0.003～5モル、好ましくは0.005～3モル、特に好ましくは0.01～2モルである。

【0028】予備重合の際の有機ケイ素化合物（C）の供給方法に特に制限なく、有機アルミニウム化合物（A）と別個に供給しても良いし、予め接触させて供給しても良い。また、予備重合で使用されるオレフィンは、本重合で使用されるオレフィンと同一であっても異なっているも良い。

【0029】上記のように予備重合を行った後、あるいは、予備重合を行うことなく、前述の固体触媒成分（A）、有機アルミニウム化合物（B）および有機ケイ素化合物（C）からなる α -オレフィン重合用触媒の存在下に、 α -オレフィンの本重合を行うことができる。

【0030】本重合時の有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分（A）中のチタン原子1モル当たり、1～1000モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に5～600モルの範囲が好ましい。

【0031】また、本重合時に使用される有機ケイ素化合物（C）は、固体触媒成分（A）中に含まれるチタン原子1モルに対し、0.1～2000モル、好ましくは0.3～1000モル、特に好ましくは、0.5～800モルであり、有機アルミニウム化合物に対し、0.001～5モル、好ましくは0.005～3モル、特に好ましくは0.01～1モルである。

【0032】本重合は、-30～300℃までにわたって実施することができるが、20～180℃が好ましい。重合圧力に関しては特に制限はないが、工業的かつ経済的であるという点で、一般に、常圧～100kg/cm²、好ましくは2～50kg/cm²程度の圧力が採用される。重合形式としては、バッチ式、連続式いずれでも可能である。また、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンの如き不活性炭化水素溶媒によるスラリー重合もしくは溶液重合、重合温度において液状のオレフィンを媒体としたバルク重合または気相重合も可能である。

【0033】本重合時には重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

【0034】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例によって特に限定をうけるものではない。なお実施例中、重合体の各種物性の評価方法は、次のとおりである。

【0035】（1）20℃キシレン可溶部（以下CXSと略す）：1gの重合パウダーを200mlの沸騰キシレンに溶解したのち、50℃まで徐冷し、次いで氷水に

(6)

浸し攪拌しながら20℃まで冷却し、20℃で3時間放置したのち、析出したポリマーを濾別する。濾液からキシレンを蒸発させ、60℃で減圧乾燥して20℃のキシレンに可溶なポリマー（無定形重合体）を回収する。CXSは値が小さい程、無定形重合体が少なく、高立体規則性であることを示す。

(2) 極限粘度（以下 $[\eta]$ と略す）：テトラリン溶媒、135℃で測定した。

(3) 嵩密度：JIS K-6721-1966に準拠して測定した。

【0036】実施例1

(a) Mg-O結合を有するマグネシウム化合物の調製
攪拌機、滴下ロートを備えた500mlのフラスコを窒素で置換した後、ヘキサン267ml、テトラブトキシチタン7.4ml（7.4g、21.7ミリモル）およびテトラエトキシシラン73.7ml（68.8g、330ミリモル）を投入し、均一溶液とした。次に、n-ブチルマグネシウムクロライドのジ-n-ブチルエーテル溶液（有機合成薬品社製、n-ブチルマグネシウムクロライド濃度2.1mmol/ml）170mlを、フラスコ内の温度を5℃に保ちながら、滴下ロートから4時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、5℃で室温でさらに30分攪拌した後、室温でさらに1時間攪拌した。その後、固液分離し、トルエン180mlで3回洗浄を繰り返した後トルエン180mlを加えた。固体生成物スラリーの一部をサンプリングし、組成分析を行ったところ固体生成物中にはチタン原子が1.90重量%、エトキシ基が34.42重量%、ブトキシ基が2.98重量%含有されていた。またスラリー濃度は、0.126g/mlであった。

【0037】(b) エステル処理固体の合成

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた100mlのフラスコを窒素で置換したのち、上記(a)で得られた固体生成物を含むスラリーを30ml投入し、更にトルエンを4.2ml加え105℃まで昇温しそのまま30分間攪拌した。ついで、フタル酸ジイソブチル5.0ml（18.7ミリモル）を加え、105℃で30分反応を行った。反応後、固液分離し、トルエン30mlで2回洗浄を行った。

【0038】(c) 固体触媒成分の合成

上記(b)での洗浄終了後、フラスコにトルエン7.4ml、フタル酸ジイソブチル0.33ml（1.23ミリモル）、ブチルエーテル0.59ml（4.76ミリモル）、および四塩化チタン9.4ml（0.086モル）を加え、105℃で3時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン30mlで2回洗浄を行った。次いで、トルエン7.4ml、ブチルエーテル0.59ml（4.76ミリモル）、および四塩化チタン4.7ml（0.043モル）を加え、105℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温

度で固液分離した後、同温度でトルエン30mlで3回洗浄を行ったのち、ヘキサン30mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分4.1gを得た。固体触媒成分中には、チタン原子が1.64重量%、フタル酸エステルが9.45重量%、エトキシ基が0.5重量%、ブトキシ基が0.2重量%含まれていた。

【0039】(d) プロピレンの重合

3リットルのかき混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、トリエチルアルミニウム2.6ミリモル、シクロペンチルイソプロピルジメトキシシラン0.26ミリモル及び(c)で合成した固体触媒成分10.1mgを仕込み、0.33kg/cm²の分圧に相当する水素を加えた。次いで780gの液化プロピレンを仕込み、オートクレーブの温度を80℃に昇温し、80℃で1時間重合を行った。重合終了後未反応モノマーをバージした。生成した重合体を60℃で2時間減圧乾燥し、302gのポリプロピレンパウダーを得た。従って、固体触媒成分1g当たりのポリプロピレンの収量（以下、PP/Catと略す。）は、PP/Cat=29,900(g/g)であった。また、全重合体収量に占める20℃キシレンに可溶な成分の割合はCXS=0.7(wt%)と小さく、立体規則性が高い重合体であった。重合体の極限粘度は $[\eta]=2.28$ 、嵩密度は0.410(g/ml)であった。

【0040】比較例1

(a) 固体触媒成分の合成

攪拌機、温度計を備えた200mlのフラスコを窒素で置換したのち、市販の無水塩化マグネシウム13.2g、n-デカン70ml、2-エチルヘキサノール65mlを投入し130℃で4時間反応させた。ここへさらに無水フタル酸3.09gを加え130℃で1時間反応させた後、室温まで冷却した。攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた1リットルのフラスコを窒素で置換したのち、四塩化チタン560mlを投入し-20℃に冷却した。フラスコに装着した滴下ロートに上記反応溶液を全量投入し1時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、1.25時間かけて室温まで昇温し、さらに3時間かけて110℃まで昇温した。ここへフタル酸ジイソブチル7.8mlを加え、110℃で2時間反応を行った。反応後、同温度で固液分離し、四塩化チタン560mlを加えさらに110℃で2時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、同温度でLP-20（出光石油化学社製）100mlで5回洗浄を行ったのち、室温でn-ヘキサン150mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分15.78gを得た。固体触媒成分中には、チタン原子が1.61重量%、フタル酸エステルが4.5重量%含まれていた。

【0041】(b) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記(a)で得たものを用いた以外は実施例1(d)と同様にしてプロピレンの重合を行っ

(7)

た。固体触媒成分1g当たりのポリプロピレンの収量は、 $PP/Cat=32,300$ (g/g)であった。全重合体収量に占める20℃キシレンに可溶性成分の割合は $CXS=1.4$ (wt%)と高く、立体規則性は低かった。重合体の極限粘度は $[\eta]=1.94$ 、嵩密度は 0.428 (g/ml)であった。

【0042】比較例2

(a) プロピレンの重合

固体触媒成分は実施例1(c)で合成したものと同様のものを用い、有機ケイ素化合物(C)としてシクロペンチルイソプロピルジメトキシシランの代わりにシクロヘキシルエチルジメトキシシランを用いた以外は実施例1

(d)と同様にしてプロピレンの重合を行った。固体触媒成分1g当たりのポリプロピレンの収量は、 $PP/Cat=29,300$ (g/g)であった。また、全重合体収量に占める20℃キシレンに可溶性成分の割合は $CXS=1.0$ (wt%)と高く、立体規則性は低かった。重合体の極限粘度は $[\eta]=1.69$ 、嵩密度は 0.393 (g/ml)であった。

【0043】実施例2

(a) 固体触媒成分の合成

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた500mlのフラスコを窒素で置換したのち、*n*-ヘキサン200ml、テトラエトキシシラン53mlを投入し攪拌しながら5℃に冷却した。フラスコに装着した滴下ロートにブチルエチルマグネシウム(MAGARA社製BEM、マグネシウム原子4.22重量%含有)183.5mlを投入し3時間かけて徐々に滴下した。滴下後、60℃に昇温し1時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し固液分離した後、*n*-ヘキサン200mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して白色固体14.93gを得た。この白色固体にはエトキシ基が70.9重量%、*n*-ブトキシ基が2.45重量%含まれていた。攪拌機、温度計、環流管を備えた200mlのフラスコを窒素で置換したのち、上記白色固体3.54g、トルエン21mlを投入し攪拌を開始した。ここへさらに四塩化チタン14.2mlを加え90℃に昇温した。ここでフタル酸ジクロライド0.71mlを加え115℃に昇温し、同温度で2時間攪拌した。反応後、同温度で固液分離しさらに同温度でトルエン21mlで2回洗浄を行った。ここへトルエン21ml、四塩化チタン14.2mlを加え115℃で2時間攪拌、反応後同温度で固液分離、同温度でトルエン21mlで2回洗浄という操作を3回繰り返した。その後、40℃で*n*-ヘキサン71mlで10回洗浄し、減圧乾燥して固体触媒成分3.30gを得た。固体触媒成分中には、チタン原子が2.07重量%、フタ

ル酸エステルが9.80重量%含まれていた。

【0044】(b) プロピレンの重合

固体触媒成分として上記(a)で得たものを用いた以外は実施例1(d)と同様にしてプロピレンの重合を行った。固体触媒成分1g当たりのポリプロピレンの収量は、 $PP/Cat=60,600$ (g/g)と高かった。また、全重合体収量に占める20℃キシレンに可溶性成分の割合は $CXS=0.59$ (wt%)と小さく、立体規則性は高かった。重合体の極限粘度は $[\eta]=2.38$ 、嵩密度は 0.366 (g/ml)であった。

【0045】比較例3

(a) プロピレンの重合

有機ケイ素化合物(C)としてシクロペンチルイソプロピルジメトキシシランの代わりにシクロヘキシルエチルジメトキシシランを用いた以外は実施例2(b)と同様にしてプロピレンの重合を行った。固体触媒成分1g当たりのポリプロピレンの収量は、 $PP/Cat=67,800$ (g/g)であった。また、全重合体収量に占める20℃キシレンに可溶性成分の割合は $CXS=0.81$ (wt%)と実施例2に比べ大きく、立体規則性は低かった。重合体の極限粘度は $[\eta]=1.92$ 、嵩密度は 0.365 (g/ml)であった。

【0046】比較例4

(a) プロピレンの重合

有機ケイ素化合物(C)としてシクロペンチルイソプロピルジメトキシシランの代わりに*tert*-ブチルイソプロピルジメトキシシランを用いた以外は実施例2

(b)と同様にしてプロピレンの重合を行った。固体触媒成分1g当たりのポリプロピレンの収量は、 $PP/Cat=74,200$ (g/g)であった。また、全重合体収量に占める20℃キシレンに可溶性成分の割合は $CXS=0.87$ (wt%)と実施例2に比べ大きく、立体規則性は低かった。重合体の極限粘度は $[\eta]=2.57$ 、嵩密度は 0.355 (g/ml)であった。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、特定の固体触媒成分と有機ケイ素化合物の使用により、触媒残渣および無定形重合体の除去が不必要となる程充分高い触媒活性と立体規則性を有する α -オレフィン重合用触媒、ならびに高品質の高立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は、本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明は、何らこれに限定されるものではない。

(8)

【図1】

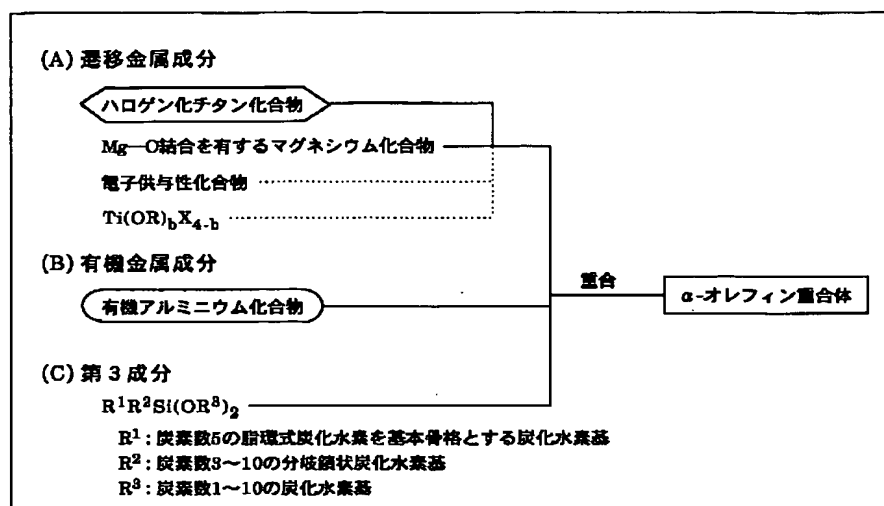


図 1